

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-28089

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和57年(1982)2月15日
 C 07 D 473/12 6736-4C
 A 23 F 3/38 6812-4B
 5/22 6812-4B 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 脱カフェイン方法 10952 モンゼイ・ドーチエスター・ドライブ7
 ⑮ 特 願 昭56-92072 ⑯ 出 願 人 ゼネラル・フーズ・コーポレーション
 ⑰ 出 願 昭56(1981)6月15日 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 優先権主張 ⑱ 1980年6月16日 ⑲ 米国(US) 10625 ホワイト・ブレインズ・
 ⑳ 159909 ノース・ストリート250
 ㉑ 発 明 者 ソール・ノーマン・カツツ ㉒ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名
 アメリカ合衆国ニューヨーク州

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

脱カフェイン方法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. (a) カフェイン含有水溶液を、固体カフェイン吸着剤と液状水非混和性カフェイン特異性溶媒とを含有するメタリーに接触させ、

(b) カフェインの少なくとも一部が、水溶液から抽出されかつ固体カフェイン吸着剤によつて吸着されるのに十分な時間カフェイン含有水溶液をメタリーと接触状態に維持し、そして

(c) カフェイン含有水溶液をメタリーから分離する、

各工段からなることを特徴とするカフェイン含有水溶液の脱カフェイン方法。

2. カフェイン含有水溶液が、コーヒーまたは紅茶抽出物である特許請求範囲第1項記載の方法。

3. カフェイン含有水溶液が、生コーヒー抽出物である特許請求範囲第3項記載の方法。

4. カフェイン含有水溶液が、ばい炒コーヒー抽出物である特許請求範囲第5項記載の方法。

5. ばい炒コーヒー抽出物が、揮発物をストリンブされている特許請求範囲第4項記載の方法。

6. 固体吸着剤を連続的にメタリーから除去し、再生吸着剤を添加する特許請求範囲第1項記載の方法。

7. 装置中の温度を5℃-100℃の範囲内に維持する特許請求範囲第6項記載の方法。

8. 固体カフェイン吸着剤が活性炭、クレー、水和ケイ酸塩、ゼオライト、イオン交換樹脂、非イオン性吸着樹脂、およびこれらのいずれかの組合せからなる群から選択された一種からなる特許請求範囲第1項記載の方法。

9. 固体カフェイン吸着剤が、活性炭からなる特許請求範囲第8項記載の方法。

10. 液状水非混和性カフェイン特異性溶媒が、石油、脂肪酸、脂肪アルコール、およびトリグリセライドから選択された一種からなる特許請求範囲第1項記載の方法。

特開57-23089(2)

11. スラリーがスラリーの重量をベースにした3-50%固体カフェイン吸着剤からなる特許請求範囲第1項記載の方法。

12. スラリーがスラリーの重量をベースにした5-20%固体カフェイン吸着剤からなる特許請求範囲第9項、同第10項または同第11項のいずれか1項記載の方法。

13. カフェイン含有水溶液の重量に対しスラリーの重量比が1:1ないし20:1の範囲内にある特許請求範囲第1項記載の方法。

14. カフェイン含有水溶液の重量に対するスラリーの重量比が2:1-10:1の範囲内にある特許請求範囲第9項、同第10項または同第11項のいずれか1項記載の方法。

15. 成状水非混和性カフェイン特異性溶剤中のカフェイン濃度が溶剤の重量をベースにして少なくとも0.03%以上に維持する特許請求範囲第1項記載の方法。

16. 更に成状水非混和性カフェイン特異性溶剤を固体カフェイン吸着剤から分離する工程からなる特

-20%活性炭を含有する特許請求範囲第22項記載の方法。

26. 換熱中の温度を50°-100°の範囲内に維持する特許請求範囲第8項記載の方法。

27. カフェイン含有水溶液に対する成状水非混和性カフェイン特異性溶剤の比が5:1以下である特許請求範囲第24項記載の方法。

8. [発明の詳細な説明]

本発明は脱カフェインに関するものである。更に詳しくは成状カフェイン特異性溶剤中で二相の抽出層即ち液体吸着剤のスラリーと水溶液を接触させることにより脱カフェインするための新法の方法に関するものである。

先行技術においては、茶、コーヒーなどからの植物抽出物のような水溶液から効果的かつ非破壊的にカフェインを除去する方法が探究されてきた。既知の方法はすべて少くとも2つの共通の問題をかかえている。第一はカフェイン除去方法が最終製品製造経費を増すので出来るだけその経費を減らすことが望ましい。第二にそれらはすべて天然

許請求範囲第1項記載の方法。

17. 更にカフェインを固体カフェイン吸着剤から除去する工程を含む特許請求範囲第16項記載の方法。

18. 更にカフェインを成状水非混和性カフェイン特異性溶剤から除去する工程を含む特許請求範囲第16項記載の方法。

19. 成状水非混和性カフェイン特異性溶剤を溶媒の重量をベースにした少なくとも0.03%に維持する特許請求範囲第16項記載の方法。

20. 成状水非混和性カフェイン特異性溶剤が石油、脂肪酸、脂肪アルコールおよびトリグリセライドからなる群から選択された一種からなる特許請求範囲第16項記載の方法。

21. 固体カフェイン吸着剤が活性炭からなる特許請求範囲第20項記載の方法。

22. カフェイン含有水溶液の重量に対しスラリーの重量比が2:1-10:1の範囲内にある特許請求範囲第20項記載の方法。

23. スラリーがスラリーの重量をベースにして5

成分の化学的輪郭を変えたり恐らく少量の残存を残存せしめて最終製品の香味および品質に影響を与えることである。故に同様または改良した香味や品質の製品を製造する既知の技術以上に経済的な代替法を提供することが望ましい。

商業的脱カフェインにはしばしばベンゼンによる塩素化炭化水素溶剤を使用する米国特許第8,071,268号およびベリールによるコーヒー可溶物のカフェイン不足溶液を使用する米国特許第2,309,092号記載のような全粒の生コーヒー豆からの溶剤抽出が含まれる。アドラーによる米国特許第2,983,395号記載のような水不混和性溶剤による水溶液からのカフェイン抽出もまた商業的に重要である。

しかし、代替溶剤の使用や溶剤/製品の接触の必要性を除去を可能とする広範囲の他の方法が特許文献中に記載されている。例えばベルギー特許第835,550号にはカフェイン溶剤に対する液体抽出剤の比が約20:1においてカフェイン水溶液を成状水不混和性脂肪抽出剤に接触させる方

法が開示されている。高容量の液状抽出剤が高価となるためかかる方法の商業的利用価値を著しく減ずる。

カフェイン特異性溶剤を多く使用する代替法でカッツは米国特許第 4,118,888 号に選択的膜が分離を行うのに使用されることを提案した。溶剤は抽出したカフェインを収集するためにカフェインを原料溶液から移行するだけに使用している。

液状抽出剤にすべて代わるものとして多くの特許が固体吸着剤を教示している。例えば英国特許第 1,448,846 号は重合非イオン性吸着樹脂によつて水溶液からカフェイン除去を記載している。これらの樹脂のあるものは効果があり高品質の製品を生ずるが希望するもの以上に高価である。クレマーによる米国特許第 2,891,081 号および第 2,410,484 号のような他の特許では吸着剤としてグレーを論じているが、このような商業上の使用に対して十分選択的ではない。同様に、グロスマンにより米国特許第 2,875,550 号に開示された水和ケイ酸塩はカフェイン以外の貴重な

成分、(c) カフェイン含有水溶液をスラリーから分離する工程からなるカフェイン含有水溶液の脱カフェインのための新規の方法を提供する。

本方法はカフェインをどのようなカフェイン含有水溶液からも除去するために有用であるが、コーヒーおよび茶のような水性植物抽出物に対して主要な利用を見出した。カフェインに対する高い特異性のためコーヒー抽出物は生のまたはばい炒コーヒー豆から抽出されるもので良い。抽出物がばい炒コーヒーからの場合カフェイン除去のため抽出物をスラリーに接触せしむる以前に水性抽出物から揮発性香味および芳香族をストリップし、かつ収集することが好ましい。次にブロー等による米国特許第 2,988,895 号に記載されたように脱カフェインした抽出物は収集した揮発物と混合し可溶性粉末形態に乾燥出来る。しかしこれが必要でなく揮発物をスラリー中に使用した水不混和性溶剤から除去出来る代替法を企図した製品がある。

抽出剤スラリー中に使用される液状水不混和性

特許第 57-28089 (3)

コーヒー固型物を除去した。ベンダーによる米国特許第 2,478,881 号、シユマンによる米国特許第 2,509,545 号、およびローズビクスらによる米国特許第 4,108,824 号のような他の特許は活性炭によるカフェインの抽出を開示している。しかしこれらの特許はいずれも活性炭がカフェインに特異ではなく多くの他の固体を吸着するため水性抽出物を活性炭と直接接触せしめて脱カフェインを示唆したものはない。

次に液体脂肪抽出剤を用いた先行技術の試みは必要な多量の抽出剤を減少する改良を望み、固体吸着剤を使用する系も高価にすぎ、あるいは十分選択的でない。従つて現在脱カフェインの代替法の改良と提供の必要性が存在する。

本発明は (a) カフェイン含有水溶液をカフェイン固体吸着剤と液状水不混和性カフェイン特異性溶剤とを含有するスラリーに接触せしめ、(b) カフェインの少なくとも一部を水溶液から抽出し、固体カフェイン吸着剤により吸着するのに十分な時間カフェイン含有水溶液をスラリーに接触させて維

カフェイン特異性溶剤は 2 つの重要な機能を与える。第一は原料水溶液からカフェインを抽出し、第二はカフェインに対する高い選択性によつて供給溶液中に存在する他の貴重な材料が選別される。本発明の一長所は溶剤がカフェインを保持する高い能力を持つ必要がないことである。従つて高い選択性を持つがカフェインを保持する能力の低い溶剤が使用され良好な効果を与える。溶剤は絶えず固体カフェイン吸着剤によつてカフェインを洗浄にする。本発明の他の長所は溶剤の選択性と固体吸着剤とが相加的であつてスラリーはいずれか単独の場合以上に選択的である。

溶剤、固体吸着剤、溶剤の吸着剤に対する比率および接触の条件の適当な組合せの選択は最大の効果的推進力および脱カフェイン率を維持するのに重要である。一般的目安として、適当な相対的な量および接触の時間および温度の適当な条件において適当な溶剤と固体吸着剤とを操作し、溶剤中のカフェイン濃度を溶剤の重量をベースとして 0.08 % 以下の水準に維持することが望ましい。

好ましくは、カフェイン濃度は0.15以下の濃度に維持される。結局、経済性はこの値を示し、これら限界外の濃度はある状態において好ましい。

溶媒は提案された処理条件では液体でなければならぬ。そしてカフェイン含有原料水溶液の中で非混和性でなければならぬ。原料溶液との液-液接触が達成されるため液体であることは溶剤に対して重要である。溶剤の粘便は抽出で適量出合う混合せん断の水率が原料水溶液内に適量分散して保持され十分に低いことが好ましい。不混和性の性質は最終製品の香味または性質に悪い影響を与える量で溶剤がカフェイン含有水溶液に溶解せぬために重要である。溶剤は測定出来る如何なる量もカフェイン含有水溶液中に溶解するのに十分非混和性であることが好ましい。また、溶剤相内および水相外で固体吸着剤を維持するのに十分相互に親和することは溶剤と固体吸着剤に重要である。

本発明によれば溶剤として使用出来る材料は石油類、トリグリセリド脂肪酸、脂肪酸アルコール、

脂肪酸はオレイン酸、ステアリン酸、オクタノン酸等が好ましくこれら群のうち最良の酸が好ましい。同様にステアリンアルコールのような長鎖脂肪酸アルコールがこの群のうちで好ましい。

本発明のスラリーに使用された固体カフェイン吸着剤は処理条件でカフェインを吸着し物理的に安定と知られたものから選択出来る。既知のカフェイン吸着剤はクレマーによる米国特許第2,291,281号および米国特許第2,416,484号記載のようなクレイ、ターケンらによる米国特許第8,108,896号教示のようなイオン交換樹脂、グロスマンによる米国特許第2,275号の示す水和ケイ酸塩、重合非イオン性吸着樹脂等にグロスマンによる米国特許第8,581,468号に開示されたタイプのステレジビニルベンゼン高分子樹脂、活性炭特にココヤシまたは石炭から誘導した細別した活性炭である。これらの中で活性炭は価格と効力の好ましい均衡のため好ましい。

固体吸着剤は処理条件に必要な強度および所要の期間スラリーをカフェイン含有水溶液に接触さ

特開57-28089(4)

および処理条件下で液体であるその他のカフェイン特異性水非混和性物質である。トリグリセリドは植物または動物源から誘導出来る。適当なトリグリセリドは大豆油、とうもろこし油、やし油、綿実油、落花生油、サフラワー油、パーム油、ひまわり油、菜種油、コーヒー油およびこれらの混合物である。脂肪は本来乳化力が低いものであるか、または高せん断条件で水に最初に乳化し、油の主要部と容易に混和しない部分をすべて分離することにより処理するのが好ましい。またカフェイン特異性溶剤は0.02以上更に好ましくは0.1以上の分配係数を有することが好ましい。

本発明が使用されるが処理に使用される高圧で特に周期的に油の精製中に送る温度で発酵したり分解するため好ましくない。同様に軟脂、鶏脂、ラードおよびバター脂肪も恐らく使用出来るが除去に費用のかゝる多量の不純物を含有する。しかしそれらを遠析しない第一の理由は経済性である。適当な石油は軽質鉱油のような業界周知の鉱油である。これらの油は安定性の良いため好ましい。

その後、水非混和性溶剤から分離出来る容易さに合致した最高の表面積を持たねばならない。特にココヤシまたは石炭に由来した活性炭の場合、100-300米ノツシユの粒子径が効果があることを見出されている。これら材料の天然の気孔率は更に表面積を増加し溶剤からカフェインを除去する効率を増加する。

水非混和性溶剤中の固体吸着剤の濃度は次の多くの要因に依存している。即ち、原料水溶液中のカフェインの濃度、固体吸着剤と液状溶剤のカフェインを保持する混合能力、カフェインを保持し、しかも抽出を続行する高推進力を維持する個々の能力、カフェインを保持し、しかも溶剤からカフェインの除去を続行する推進力を維持する固体吸着剤の個々の能力、原料水溶液中のカフェイン濃度の所期の減少、連続処理において固体吸着剤を更新する速度、水性媒体と接触させるためのスラリーの有効量および列挙した要因のいずれにも影響または調節出来る経済性を含めた他の種々の要因。

これらの要因とそれらの相互関係のすべてを詳細に研究をしてはいないが、系中のカフェインの濃度が少なくとも等しい水準で溶剤と吸着剤の混合能力を維持することは望ましいようである。そして、固体吸着剤は全カフェインの少なくとも半量を保持する能力を与えるのに効果のある量が存在せねばならない。好ましくは、混合能力はスラリーと接触して溶液中のカフェインの量より少なくとも50%以上存在すべきである。好ましくは、スラリーはスラリーの重量をベースにして約2-約50%の固体吸着剤を含有する。最も好ましくは、スラリーはスラリーの重量をベースにして固体吸着剤の約5-20%を含有する。

本発明の一長所は溶剤として水非混和性脂肪材料を使用する先行技術の方法に比較して必要な溶剤の減少した水準である。カフェイン含有水溶液の重量に対するスラリーの比率は30:1より著しく少なく1:1以下比率を若干の効果が得られる。最も好ましいのは溶液の重量に対する溶剤の重量比率を5:1以下に維持することでありこれ

法により再生出来る。

油は相対的に洗浄に残留して有効性を減ず処理は必要がない。

しかし、一定期間を過ぎると劣化したまたは他の好ましくない化合物が充填されて放棄するか既知の技術により再生される。例えば加熱してカフェインを昇華出来る。しかし、抽出の高効率性を維持するため単にカフェインを除去する処置を特別に必要としないことが本発明の一長所である。固体カフェイン吸着剤は好抽出率を維持するため溶剤から過剰のカフェイン基準を連続的に除去する。

またスラリーとカフェイン水溶液間の接触中維持される温度は本発明により好抽出を得るために重要である。温度は抽出カフェインの保持に対して抽出率溶剤の選択性、およびスラリー成分の相対的密度に影響する。温度はまた水溶液中に存在する所望のコーヒー香味および茶の香味に影響する。しかし、約50-100℃の範囲内の温度は好結果を与えらると思われる。抽出温度の選択は材料、処理装置、および使用条件およびこの範囲内

特開2005-28089(5)

はスラリーを形成するために溶剤に添加した固体吸着剤の量は溶剤中のカフェインの濃度を溶剤の量をベースにした0.03%以下の水準に維持するのに効果がある。本発明によつて容易に達成できる。吸着剤が活性炭であり、カフェイン含有水溶液が約10-35%、最も典型的には15-28%のカフェイン含有固体を含む代表的なコーヒー抽出物である場合、スラリーの重量の約5-20%の炭素濃度が有効である。

本発明の方法は如何なる程度のカフェイン除去にも使用出来る。この方法は肉質または肉流量によるパンチ、半連続および連続処理に適用出来る。しかし、固相円板接触器またはカーカラムのような液-液接触器中にスラリーとカフェインリッチの水溶液を両流で通過させることにより連続的に実施出来る。スラリーと水溶液は必要な不混和性によつて容易に分離出来る。スラリーは次に連続的にろ過して吸着剤を除去し溶剤の再循環に先立ち新規の活性炭を連続的に液-液接触器に添加する。炭素は加熱および溶剤再生のような熟知の方法

か範囲外に依存している。

液-液接触器内の全接触時間または滞留時間は前記に論じた要因ならびにカフェイン抽出の所望の程度にかゝっている。経済性は調整要因であるが過剰に長時間の接触は逆にコーヒー、紅茶の香味に影響することと留意せねばならない。当業者は必要に応じて実施例中に示した模範的状態を与えたこれらの要因の均衡を保つことが出来る。

次の実施例は本発明を実施するため目下最善の方法と考えられるものを具体的に説明するために提供した。データは通常の当業者に手引を与える説明の目的のためのものでいずれに因しても制限されるものではない。別に指示の無い限り部分および%はすべて重量で示される。

実施例

一連の生および焙い炒コーヒー抽出物を指示された水非混和性溶剤とスラリーの10重量%のグル-51活性炭粉を含有するスラリーと接触せしめて脱カフェインを実施した。

生コーヒー抽出物は25%の総固形含量と25.2

のカフェイン対総固形の比率を有した。

ばい炒コーヒー抽出物は20%の総固形含量と20.8のカフェイン対総固形の比率を有した。

すべての抽出は総重量0.1gのパンチで88℃90時間実施した。各抽出は0.02gの水溶性コーヒー抽出物および0.08gの指示した溶剤と炭素を抽出物に対する溶剤比4.1に対して使用した。結果を下記の表に総括し良好な脱カフェインと良好な特性を示した。

抽出物	溶 剤	脱カフェイン%	全固体/カフェインの生成物比率	見込プロセス分岐係数	固体吸着率分岐係数
生	鉱 油	38.0	40.5	0.15	1.58
生	とうもろこし油	40.4	49.7	0.24	2.44
ばい炒	鉱 油	52.8	44.1	0.28	2.80
ばい炒	とうもろこし油	50.8	41.9	0.25	2.58

前記の説明は本発明を通常の当業者がこれを実施出来るように説明する目的のためである。書見により明白となる本発明の修正や変更のすべてを詳述するものではない。しかしこれらの修正および変更は特許請求範囲に限定した発明の範囲に含

特開2005-28089(6)

まれるものとする。

特許出願人 セネラル・フーズ・コーポレーション

代 理 人 弁 士 湯 沢 泰 三

(外2名)